

Rec'd PCT/PTO 11 MAY 2005

JPO3/15219  
PCT/JP03/15219

10/534408

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

28.11.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2002年11月29日

出願番号  
Application Number: 特願2002-348134  
[ST. 10/C]: [JP2002-348134]

出願人  
Applicant(s): 富士写真フイルム株式会社

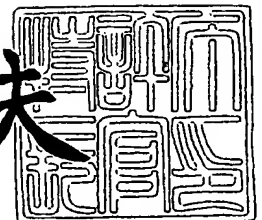
RECEIVED	
22 JAN 2004	
WIPO	PCT

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 1月 7日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 A21703J

【提出日】 平成14年11月29日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G02B 6/00

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 白倉 幸夫

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 小倉 徹

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 高橋 裕樹

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 三好 孝仁

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 110000109

【氏名又は名称】 特許業務法人特許事務所サイクス

【代表者】 今村 正純

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 170347

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0205141

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 プラスチック光学部材用プリフォームとその製造方法、およびプラスチック光ファイバ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 中心から半径方向にかけて屈折率が連続的に低下する屈折率分布型のコアと、コア中心部の屈折率よりも 0.03 以上小さい屈折率を有するクラッド部とを有するプラスチック光学部材用プリフォームの製造方法であって、前記クラッド部となる、内壁の算術平均粗さが  $0.4\ \mu\text{m}$  未満であるポリマーからなる中空管を作製する第一の工程と、該中空管の中空部で重合性組成物を重合しコア部を形成する第二の工程とを含むプラスチック光学部材用プリフォームの製造方法。

【請求項 2】 前記第一の工程において、溶融押出し法または射出成形法によって成形して中空管を作製する請求項 1 に記載のプラスチック光学部材用プリフォームの製造方法。

【請求項 3】 中空管がフッ素含有モノマーの単独重合体または共重合体からなる請求項 1 または 2 に記載のプラスチック光学部材用プリフォームの製造方法。

【請求項 4】 前記重合性組成物を充填する前に、前記中空管の内壁面に、コア部のマトリックスと同一組成となるポリマーからなるアウターコア層を形成する請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載のプラスチック光学部材用プリフォームの製造方法。

【請求項 5】 請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載のプラスチック光学部材用プリフォームの製造方法によって得られるプラスチック光学部材用プリフォーム。

【請求項 6】 請求項 5 に記載のプラスチック光学部材用プリフォームを加熱しながら 400 倍以上 20000 倍以下に延伸するプラスチック光ファイバの製造方法。

【請求項 7】 請求項 6 に記載のプラスチック光ファイバの製造方法によって得られるプラスチック光ファイバ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

**【発明の属する技術分野】**

本発明は、プラスチック光学部材用プリフォームの製造方法、ならびにそれによって作製されたプリフォームおよびプラスチック光ファイバに関し、特に、伝送損失の小さな屈折率分布型プラスチック光ファイバ用プリフォームの製造方法等に関する。

**【0002】****【従来の技術】**

プラスチック光学部材は、同一の構造を有する石英系の光学部材と比較して、製造および加工が容易であること、および低価格であること等の利点があり、近年、光ファイバおよび光レンズなど種々の応用が試みられている。その中でもプラスチック光ファイバは、素線が全てプラスチックで構成されているため、伝送損失が石英系と比較してやや大きいという短所を有するものの、良好な可撓性を有し、軽量で、加工性がよく、石英系光ファイバと比較して口径の大きいファイバとして製造し易く、さらに低コストに製造可能であるという長所を有する。従って、伝送損失の大きさが問題とならない程度の短距離用の光通信伝送媒体として種々検討されている。

**【0003】**

プラスチック光ファイバは、重合体をマトリックスとする有機化合物からなる芯（本明細書において「コア部」と称する）、および該コア部と屈折率が異なる（一般的には低屈折率の）有機化合物からなる外殻（本明細書において「クラッド部」と称する）を少なくとも有している。特に、中心から外側に向かって屈折率の分布を有するコア部を備えた屈折率分布型プラスチック光ファイバは、高い伝送容量を有する光ファイバとして最近注目されている。この屈折率分布型プラスチック光ファイバの製法の一つに、界面ゲル重合法を利用して、光ファイバ母材（本明細書において、「プリフォーム」と称する）を作製し、その後、前記プリフォームを延伸する方法がある。この製造方法では、まず、メチルメタクリレート（MMA）等の重合性モノマーを、十分な剛性のある重合容器に入れて、該容器を回転させつつ、モノマーを重合させて、ポリメタクリレート（PMMA）等の重合体からなる中空管を作製する。該中空管はクラッド部となる。次に、該

中空管の中空部にコア部の原料となるMMA等のモノマー、開始剤、連鎖移動剤および屈折率調整剤などを注入して、中空管内部で界面ゲル重合を行い、コア部を形成する。界面ゲル重合により形成されたコア部には、含有される屈折率調整剤等の濃度分布があり、そのことによって、コア部には屈折率の分布が生じる。このようにして得られたプリフォームを、180℃～250℃程度の雰囲気中で加熱延伸することにより、屈折率分布型プラスチック光ファイバが得られる（例えば、特許文献1参照）。

#### 【0004】

上記の方法で製造される屈折率分布型プラスチック光ファイバでは、コアとクラッドとの屈折率の差を十分に大きくすることが困難なため、該プラスチック光ファイバを曲げると、湾曲部分から光が漏洩し、伝送損失が大きくなることが知られている。この問題を解決するために、屈折率の小さい透明樹脂を反射層として設ける方法が提案されている（例えば、特許文献2参照）。しかし、このような反射層を設けた場合、プラスチック光ファイバの曲げ損失は改善されるものの、伝送損失が増加するといった問題があった。

プラスチック光ファイバの伝送損失を改善する目的で、クラッド中空管の内壁面の表面粗さを特定の範囲に調整したプラスチック光ファイバの製造方法が知られている（例えば、特許文献3～5）。しかし、これらは、屈折率分布のないS I型といわれる光ファイバに関するものであり、クラッド中空管の内壁面の平均粗さが、コア／クラッド界面における散乱による性能低下に直接影響することについて述べられたものであった。

#### 【0005】

一方、いわゆるG I型といわれる屈折率分布型の光ファイバはその屈折率分布によって性能が向上するものであり、屈折率分布が安定した構造となっていることが必要である。さらに、一旦プリフォームを作製した後、該プリフォームを延伸することによって製造するため、プリフォームのクラッド内壁面の平均粗さが、延伸後のコア径に大きく影響することが分かった。即ち、G I型のプラスチック光ファイバでは、プリフォームにおけるクラッド管の内壁面の平均粗さが、伝送性能に大きく影響し、種々の問題を生じていた。

## 【0006】

## 【特許文献1】

特許 3332922 号公報

## 【特許文献2】

特開平 8-54521 号公報

## 【特許文献3】

特開 2000-352627 号公報

## 【特許文献4】

特開平 8-338914 号公報

## 【特許文献5】

特開昭 62-231904 号公報

## 【0007】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は前記諸問題に鑑みなされたものであって、屈折率分布構造が長手方向に均一で、且つコア部径の変動が少ないプラスチック光学部材用プリフォームを安定的に製造可能な方法を提供することを課題とする。また、本発明は、伝送損失が低く、且つ伝送帯域が広いプラスチック光ファイバを安定的に製造可能な方法を提供することを課題とする。

## 【0008】

## 【発明が解決するための手段】

前記課題を解決するための手段は以下の通りである。

(1) 中心から半径方向にかけて屈折率が連続的に低下する屈折率分布型のコアと、コア中心部の屈折率よりも 0.03 以上小さい屈折率を有するクラッド部とを有するプラスチック光学部材用プリフォームの製造方法であって、前記クラッド部となる、内壁の算術平均粗さが  $0.4\ \mu\text{m}$  未満であるポリマーからなる中空管を作製する第一の工程と、該中空管の中空部で重合性組成物を重合しコア部を形成する第二の工程とを含むプラスチック光学部材用プリフォームの製造方法。

(2) 前記第一の工程において、溶融押出し法または射出成形法によって成形

して中空管を作製する(1)に記載のプラスチック光学部材用プリフォームの製造方法。

#### 【0009】

(3) 前記中空管がフッ素含有モノマーの単独重合体または共重合体からなる(1)または(2)に記載のプラスチック光学部材用プリフォームの製造方法。

(4) 前記重合性組成物を充填する前に、前記中空管の内壁面に、コア部のマトリックスと同一組成となるポリマーからなるアウターコア層を形成する(1)～(3)のいずれかに記載のプラスチック光学部材用プリフォームの製造方法。

(5) 前記中空管が、フッ化ビニリデンを重合成分として10%以上含有するフッ素樹脂からなる(1)～(4)のいずれかに記載のプラスチック光学部材用プリフォームの製造方法。

(6) コア部のマトリックスが脂環式炭化水素基を側鎖に有するアクリル樹脂である(1)～(5)のいずれかに記載のプラスチック光学部材用プリフォームの製造方法。

#### 【0010】

(7) (1)～(6)のいずれかに記載のプラスチック光学部材用プリフォームの製造方法によって得られるプラスチック光学部材用プリフォーム。

(8) (7)に記載のプラスチック光学部材用プリフォームを加熱しながら400倍以上20000倍以下に延伸するプラスチック光ファイバの製造方法。

(9) (10)に記載のプラスチック光ファイバの製造方法によって得られるプラスチック光ファイバ。

#### 【0011】

なお、本明細書において、「中心から外側に向かって屈折率の分布を有する」とは、中心から外側に向かう特定の方向において屈折率の分布があればよく、例えば、前記コア部となる領域が円柱形状の場合は、該円柱の断面の中心から半径方向外側に向かって屈折率の分布があれば足りるものであり、円柱の長尺方向にも屈折率の分布があることを必要とするものではない。

#### 【0012】

#### 【発明の実施の形態】



以下、本発明について詳細に説明する。

本発明は、いわゆる G I 型プラスチック光学部材およびそのプリフォームの製造方法に関する。具体的には、中心から半径方向にかけて屈折率が連続的に低下する屈折率分布型のコアと、コア中心部の屈折率よりも 0.03 以上小さい屈折率を有するクラッド部とを有するプラスチック光学部材およびそのプリフォームの製造方法に関する。

#### 【0013】

本発明のプリフォームの製造方法は、クラッド部となるポリマーからなる中空管を作製する第一の工程と、該中空管の中空部でコア部形成用の重合性組成物を重合しコア部を形成する第二の工程とを含み、前記中空管の内壁の算術平均粗さが  $0.4\ \mu\text{m}$  未満であることを特徴とする。前記中空管の内壁の表面粗さを前記範囲とすることで、コア／クラッド界面における散乱を軽減し、且つ延伸等によって光ファイバの形態に加工した後のコア部径が変動してしまうのを軽減している。その結果、散乱による伝送損失が少なく、且つ屈折率分布構造の不均一化による帯域特性の低下が少ない、高性能のプラスチック光ファイバを安定的に製造することができる。また、コア径の変動が少なく且つ均一な屈折率分布を有するプリフォームを安定的に作製できるので、生産性の向上にも寄与する。

#### 【0014】

まず、クラッド部となるポリマーからなる中空管を作製する第一の工程について説明する。

第一の工程によって作製されるクラッド部となる中空管は、その内壁の算術平均粗さが  $0.4\ \mu\text{m}$  未満であり、 $0.3\ \mu\text{m}$  以下が好ましく、 $0.25\ \mu\text{m}$  以下が特に好ましい。下限としては粗さの全くない  $0\ \mu\text{m}$  が好ましいが、各製法を勘案しても実質的に  $0.05\ \mu\text{m}$  程度が下限と考えられる。また、このとき得られた中空管内周の形状は真円もしくは真円に限りなく近いことが望ましく、その真円度は 98% 以上であることが好ましい。また、中空管の肉厚が均一であれば、延伸工程において延伸後にファイバの外径測定による延伸条件の制御が行いやすいので好ましい。

#### 【0015】

中空管の内壁の算術平均粗さは、中空管の作製方法、例えば、成形により作製する場合は成形条件等を適宜選択することによって前記範囲に調整することができる。例えば、熔融押出し成形によって中空管を作製する場合は、熔融した樹脂の押し出し量や、作製した中空管の引出し速度を一定に維持すること、および熔融樹脂がダイからリップにかけて滞留や偏流がないように十分均一に流れる条件に設定することが必要である。また、後述する回転重合法によって作製する場合は、回転重合時に回転軸の軸ズレが無いことが必要である。さらに、空気中の塵埃の巻き込みにより突起が生じたり、ダイスに付着した塵埃や樹脂のかすなどにより、押し出し時に傷が付くなど、雰囲気中や系中に混入した塵埃によって、内壁面の平滑性を損なう場合がある。従って、製造中の雰囲気や系内からは塵埃等の異物を排除するのが好ましい。さらに、コア部を形成する際に、ハンドリング不良によって、内壁面に傷を付ける場合もあるので、同様に排除しなくてはならない。

#### 【0016】

クラッド部は、コア部を伝送する光がそれらの界面で全反射するために、コア部の屈折率より低い屈折率を有し、非晶性であり、コア部との密着性が良く、タフネスに優れ、耐湿熱性にも優れているものが好ましく用いられる。これらの観点から、クラッド部は、フッ素含有モノマーの単独重合体または共重合体からなるのが好ましい。フッ素含有モノマーとしてはフッ化ビニリデンが好ましく、フッ化ビニリデンを10質量%以上含有する1種以上の重合性モノマーを重合させて得られるフッ素樹脂が好ましい。

#### 【0017】

また、クラッド部は、光学的特性、機械的特性および製造安定性の点から、コア部との界面が、コア部のマトリックスと同一組成のポリマーからなるのが好ましい。例えば、コア部との界面（即ち、中空管の内壁面）に、コア部のマトリックスと同一組成のポリマーからなるアウターコア層を形成することに、コア部とクラッド部との界面状態を矯正することができる。アウターコア層の詳細については後述する。勿論、アウターコア層を形成せずに、クラッド部そのものを、コア部のマトリックスと同一組成のポリマーから形成することもできる。

## 【0018】

また、後述の溶融押出し法により重合体を成形して、クラッド部を作製する場合は、重合体の溶融粘度が適当であることが必要である。この溶融粘度については、相関する物性として分子量が用いられ、重量平均分子量が1万～100万の範囲であることが適当であり、より好ましくは5万～50万の範囲である。

## 【0019】

さらに、できるだけコア部へ水分が浸入することを防ぐことが好ましく、そのためには、ポリマーの吸水率が低いポリマーをクラッド部の素材（材料）として用いるのが好ましい。すなわち飽和吸水率（以下、吸水率と称する）が1.8%未満のポリマーを用いてクラッド部を作製するのが好ましい。より好ましくは1.5%未満のポリマー、さらに好ましくは1.0%未満のポリマーを用いてアウターコアを作製するのが好ましい。ここで本発明における吸水率（%）は、ASTM D 570 試験法に従い、23℃の水中に試験片を1週間浸漬し、そのときの吸水率を測定することにより算出することができる。

## 【0020】

前記中空管は、モノマーを重合させつつ成形して製造してもよいし、重合体を一旦製造した後、該重合体を溶融押出し法または射出成形法によって成形して作製することもできる。

## 【0021】

モノマーを重合させつつ中空管状に成形してクラッド部を作製する場合は、例えば特許第3332922号公報に記載されているように、円筒形状の重合容器に、クラッド部の原料となるモノマーを注入、両端を塞ぎ、該重合容器を回転（好ましくは、円筒の軸を水平に維持した状態で回転）させつつ、前記モノマーを重合させることにより、重合体からなる中空管を作製することができる。この時に、特開平8-110419号公報に記載されている様に、原料をプレ重合して原料の粘度を上昇させてから、重合を行ってもよい。

## 【0022】

重合容器内には、モノマーとともに、重合開始剤、連鎖移動剤および所望により添加される安定剤などを注入することができる。使用可能なモノマー等の具体

例については、後述するコア部の原料のそれぞれの具体例と同様である。その添加量については、用いるモノマーの種類等に応じて好ましい範囲を適宜決定することができる。一般的には、重合開始剤は、重合性モノマーに対して、0.10～1.00質量%添加するのが好ましく、0.40～0.60質量%添加するのがより好ましい。また、前記連鎖移動剤は、重合性モノマーに対して、0.10～0.40質量%添加するのが好ましく、0.15～0.30質量%添加するのがより好ましい。重合温度および重合時間は、用いるモノマーによって異なるが、一般的には、重合温度は60～90℃であるのが好ましく、重合時間は5～24時間であるのが好ましい。

前記回転重合後に、残存するモノマーや重合開始剤を完全に反応させて残留させないことを目的として、該回転重合の重合温度より高い温度での加熱処理を施してもよい。なお、クラッド中空管はたとえば金属管に挿入して回転させてもよいし、直接回転させることもできる。

#### 【0023】

また、ペレット状や粉末状の樹脂（好ましくはフッ素樹脂）を円筒形状の容器に入れ、両端を塞ぎ、該容器を回転（好ましくは、円筒の軸を水平に維持した状態で回転）させつつ該樹脂の融点以上に加熱し、前記樹脂を熔融させることにより、重合体からなる中空管を作製することができる。この時に、熔融による樹脂の熱または酸化、および熱酸化分解を防ぐために、該重合容器内を窒素やアルゴンなどの不活性気体雰囲気下で行うことや、樹脂を事前に充分乾燥させておくことが好ましい。

#### 【0024】

また、重合体を熔融押出ししてクラッド部を形成する場合は、一旦、重合体（好ましくは上記のフッ素樹脂）を作製した後、押出し成形等の成形技術を利用して、所望の形状（本実施の形態では円筒形状）の構造体を得ることもできる。これらに用いられる熔融押出装置としては、主として、インナーサイジングダイ方式とアウターダイ減圧吸引方式の2つのタイプがある。

#### 【0025】

図1に、インナーサイジングダイ方式の熔融押出装置の断面図の一例を示して

、インナーサイジングダイ方式の成形の概略を説明する。

装置本体 11 からベント付き 1 軸スクリュウ押出機（不図示）により、クラッド部の原料ポリマー 40 がダイ本体 14 に押出される。ダイ本体 14 の内部には、原料ポリマー 40 を流路 40 a, 40 b に導くガイド 30 が挿入されている。原料ポリマー 40 は、このガイド 30 を経て、ダイ本体 14 とインナーロッド 31 との間の流路 40 a, 40 b を通り、ダイの出口 14 a から押出され、円筒中空管の形状のクラッド 19 が形成される。クラッド 19 の押出速度については特に制限されないが、形状を均一に保つとともに、生産性の点から、押出し速度は  $1\text{ cm/min} \sim 100\text{ cm/min}$  の範囲であることが好ましい。

#### 【0026】

ダイ本体 14 には、原料ポリマー 40 を加熱するための加熱装置が設置されているのが好ましい。例えば、原料ポリマー 40 の進行方向に沿って、ダイ本体 14 を覆うように 1 つまたは 2 以上の加熱装置（例えば、蒸気、熱媒油、電気ヒータなど利用した装置）を設置してもよい。一方、ダイの出口 14 a では、温度センサ 41 を取り付け、この温度センサ 41 によってダイの出口 14 a でのクラッド 19 の温度を測定して温度を調節するのが好ましい。温度は、原料ポリマー 40 のガラス転移温度以下であることが、クラッド 19 の形状を均一に保持することが可能となるために好ましい。また、クラッド 19 の温度が  $40^{\circ}\text{C}$  以上であることが、急激な温度変化による形状の変化を抑制することが可能になり好ましい。このクラッド 19 の温度の制御は、例えば、冷却装置（例えば、水、不凍液、オイルなどの液体や、電子冷却などを使用した装置）をダイ本体 14 に取り付けてもよいし、ダイ本体 14 の自然空冷により冷却してもよい。ダイ本体に加熱装置が設置されている場合は、冷却装置は加熱装置の位置より下流に取り付けるのが好ましい。

#### 【0027】

次に、アウターダイ減圧吸引方式の溶融押出し装置の製造ラインの一例を図 2 に、および成形ダイス 53 の斜視図の一例を図 3 に示して、アウターダイ減圧吸引方式の成形の概略を説明する。

図 2 に示す製造ライン 50 は、溶融押出装置 51 と、押出しダイス 52 と、成

形ダイス 53 と、冷却装置 54 と、引取装置 55 とを備える。ペレット投入ホッパ（以下、ホッパと称する）56 から投入された原料ポリマーは、溶融押出装置 51 内部で溶融され、押出しダイス 52 によって押出され、成形ダイス 53 に送り込まれる。押出速度  $S$  は、 $0.1 \leq S \text{ (m/min)} \leq 1.0$  の範囲が好ましく、より好ましくは  $0.3 \leq S \text{ (m/min)} \leq 5.0$  であり、最も好ましくは  $0.4 \leq S \text{ (m/min)} \leq 1.0$  である。しかしながら、本発明において押出速度  $S$  は、前述した範囲に限定されるものではない。

#### 【0028】

図 3 に示す様に、成形ダイス 53 は、成形管 70 を備えており、成形管 70 に溶融樹脂 60 を通すことにより、溶融樹脂 60 が成形され円筒形状のクラッド 61 が得られる。成形管 70 には、多数の吸引孔 70a が設けられていて、成形管 70 の外側に設けられた減圧チャンバ 71 を真空ポンプ 57（図 2 参照）により減圧にすることで、クラッド 61 の外壁面が、成形管 70 の成形面（内壁面）70b に密着するために、クラッド 61 の肉厚が一定になって成形される。なお、減圧チャンバ 71 内の圧力は、 $20 \text{ kPa} \sim 50 \text{ kPa}$  の範囲とすることが好ましいが、この範囲に限定されるものではない。なお、成形ダイス 53 の入口に、クラッド 61 の外径を規定するためのスロート（外径規定部材）58 を取り付けるのが好ましい。

#### 【0029】

成形ダイス 53 により形状が調整されたクラッド 61 は、冷却装置 54 に送られる。冷却装置 54 には、多数のノズル 80 が備えられており、それらのノズル 80 から冷却水 81 をクラッド 61 に向けて放水することで、クラッド 61 を冷却して、固化させる。冷却水 81 は、受け器 82 で回収して、排出口 82a から排出することもできる。クラッド 61 は、冷却装置 54 から引取装置 55 により引き出される。引取装置 55 は、駆動ローラ 85 と加圧ローラ 86 とが備えられている。駆動ローラ 85 には、モータ 87 が取り付けられており、クラッド 61 の引取速度の調整が可能になっている。また、クラッド 61 を挟んで駆動ローラ 85 と対向して配置されている加圧ローラ 86 により、クラッド 61 の微小な位置のずれを修正することが可能となっている。この駆動ローラ 85 の引取速度と

溶融押出装置 51 の押出速度とを調整したり、加圧ローラ 86 によるクラッド 61 の移動位置を微調整したりすることにより、クラッド 61 の形状、特に肉厚を均一にすることが可能となる。

#### 【0030】

また、クラッド部は機械的強度向上や難燃性などの多種の機能性を付与させるために複層からなっているとしてもよく、内壁の算術平均粗さが特定の範囲の中空管を作製した後、その外壁面をフッ素樹脂等によって被覆することもできる。

#### 【0031】

得られるクラッドの外径  $D1$  は光学特性や生産性の観点から、 $D1 \leq (\text{mm}) 50$  の範囲であることが好ましく、より好ましくは  $10 \leq D1 (\text{mm}) \leq 30$  の範囲である。さらに、クラッド部の肉厚  $t$  は、 $2 \leq t (\text{mm}) \leq 20$  の範囲であることが好ましい。しかしながら、本発明において、それらの範囲は、前述したものに限定されるものではない。

#### 【0032】

次に、第二の工程に移行するが、コア部用の重合性組成物を中空管の中空部に注入する前に、中空管の内壁面にアウターコア層を形成してもよい。アウターコア層は、クラッド部とコア部の界面状態を矯正したり、コア部を塊状重合で形成する際に重合が進むようにすることなどを目的として、クラッド部内壁に設けられる。クラッド部の内壁面にアウターコア層を形成する場合は、アウターコア層の内面の算術平均粗さが  $0.4 \mu\text{m}$  未満であることが必要である。

#### 【0033】

アウターコア層は、その性格上コア部との塊状重合の際に界面不整が起きないようにコア部重合体との相溶性が高いことが求められる。上記した様に、アウターコア層は、コア部のマトリックスと同一組成のポリマーからなっているのが好ましい。また、コア部への水分の浸入を防ぐためには、吸水率が低いポリマーを用いるのが好ましく、吸水率の好ましい範囲については前記クラッド部と同様である。さらに、溶融押出し法にてアウターコア層を形成する場合は、用いるポリマーの分子量は溶融押出し法に適当な範囲にあることが必要であり、好ましい範囲については前記クラッド部と同様である。

## 【0034】

アウターコア層は、上記クラッド部と同様の方法で作製することができる。例えば、クラッド部を溶融押出し成形する際に、共押出しによって中空管形成と同時に作製することができる。また、クラッド部となる中空管を作製した後、該中空管内部にアウターコア層の原料となる重合性組成物を注入し、該中空管を回転させつつ組成物を重合させることによって、該中空管の内壁面にアウターコア層を形成することができる。さらに、前記中空管の内部に、アウターコア層用ポリマーを注入し、該中空管を加熱しつつ回転させ、該ポリマーを溶融状態にして、中空管の内壁面にアウターコア層を形成することができる。

ない、アウターコア層の原料となる重合性モノマー等の具体例については、後述するコア部の原料の具体例と同様である。

## 【0035】

アウターコア層は、主にコア部製造のために設けられるものであり、その厚みはコア部の塊状重合に必要な程度厚みであればよく、塊状重合の進行によって屈折率を有するインナーコア部と合一となり単独の層として存在しない、単なるコア部となってもよい。そのため、コア部形成前に設けるアウターコアの厚みとしては、塊状重合を行うためにコア部重合前に1mm以上あればよく、その上限は十分な屈折率分布が形成できる空間が残る程度まで厚くしても構わないのでプリフォームのサイズに応じて選択することができる。

## 【0036】

アウターコア層の外径 $D_2$ は、例えばコアの屈折率分布を界面ゲル重合法で形成する場合、屈折率分布をコアのマトリックスポリマーの重合速度を厳密に制御せしめるため、 $D_2 \leq (\text{mm}) 100$  範囲であることが好ましく、より好ましくは  $10 \leq D_2 (\text{mm}) \leq 50$  の範囲である。さらに、アウターコアの肉厚 $t_2$ は、 $0.1 \leq t_2 (\text{mm}) \leq 20$  の範囲であることが好ましい。しかしながら、本発明において、前記範囲に限定されるものではない。

## 【0037】

次に、第二の工程で、第一の工程で作製した中空管の中空部で重合性組成物を重合させ、コア部となる領域を形成する。



コア部は、重合性モノマー、開始剤、および屈折率調整剤からなる重合性組成物を重合させて作製する。これらの他に連鎖移動剤やその他の添加剤を含んでもよい。その重合体が伝送される光に対して光透過性である限り特に制約はないが、伝送される光信号の伝送損失が少ない材料を用いるのが好ましい。以下、それぞれについて説明する。

#### 【0038】

(重合性モノマー)

コア部の原料の重合性モノマーとしては、塊状重合が容易である原料を選択するのが好ましい。光透過性が高く塊状重合しやすい原料としては例えば、以下のような(メタ)アクリル酸エステル類(フッ素不含(メタ)アクリル酸エステル(a)、含フッ素(メタ)アクリル酸エステル(b))、スチレン系化合物(c)、ビニルエステル類(d)等を例示することができ、コア部はこれらのホモポリマー、あるいはこれらモノマーの2種以上からなる共重合体、およびホモポリマー及び/または共重合体の混合物から形成することができる。これらのうち、(メタ)アクリル酸エステル類を重合性モノマーとして含む組成を好ましく用いることができる。

#### 【0039】

以上に挙げた重合性モノマーとして具体的に、(a)フッ素不含メタクリル酸エステルおよびフッ素不含アクリル酸エステルとしては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸-tert-ブチル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ジフェニルメチル、7~20の脂環式炭化水素基を有するメタクリル酸エステル(トリシクロ[5・2・1・0<sup>2</sup>, 6]デカニルメタクリレート、アダマンチルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、ノルボルニルメタクリレートなど)等が挙げられ、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸-tert-ブチル、アクリル酸フェニル等が挙げられる。また、(b)含フッ素アクリル酸エステルおよび含フッ素メタクリル酸エステルとしては、2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルメタクリレート、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル

メタクリレート、1-トリフルオロメチル-2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロペンチルメタクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘキサフルオロブチルメタクリレート等が挙げられる。さらに、(c) スチレン系化合物としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、クロロスチレン、プロモスチレン等が挙げられる。さらには、(d) ビニルエステル類としては、ビニルアセテート、ビニルベンゾエート、ビニルフェニルアセテート、ビニルクロロアセテート等が挙げられる。勿論、これらに限定されるものではなく、モノマーの単独あるいは共重合体からなるポリマーの屈折率がクラッド部のそれに比べて同等かあるいはそれ以上になるように構成モノマーの種類、組成比を組むことが好ましい。

#### 【0040】

さらに、作製する光学部材を近赤外光用途に用いる場合は、構成するC-H結合に起因した吸収損失が起こるために、C-H結合の水素原子を重水素原子やフッ素などで置換した重合体（例えば、特許3332922号公報などに記載されているような重水素化ポリメチルメタクリレート（PMMA-d8）、ポリトリフルオロエチルメタクリレート（P3FMA）、ポリヘキサフルオロイソプロピル2-フルオロアクリレート（HFIP-2-FA）など）からコア部を形成すると、この伝送損失を生じる波長域を長波長化することができ、伝送信号光の損失を軽減することができる。

なお、原料モノマーは重合後の透明性を損なわないためにも、不純物や散乱源となる異物は重合前に十分に低減させることが望ましい。

#### 【0041】

また、側鎖に脂環式炭化水素基や分岐型炭化水素基を有するアクリレートを重合成分として含むポリマーは、脆性の性質が強いので、PMMAなどに比べて延伸性があまり良くない。本発明は、コア部の径の変動が軽減され、延伸時の破断等が起こり難いので、側鎖に脂環式炭化水素基や分岐型炭化水素基を有するアクリレートを重合成分として含むポリマーをコアのマトリクスに用いる場合に、本発明は特に有効である。

#### 【0042】

### (重合開始剤)

重合開始剤としては、用いるモノマーや重合方法に応じて適宜選択することができ、例えば、過酸化ベンゾイル (BPO)、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサネート (PBO)、ジ-tert-ブチルパーオキシド (PBD)、tert-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート (PBI)、n-ブチル-4,4-ビス (tert-ブチルパーオキシ) バラレート (PHV) などのパーオキサイド系化合物が挙げられる。また、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス (2-メチルブチロニトリル)、1,1'-アゾビス (シクロヘキサノ-1-カルボニトリル)、2,2'-アゾビス (2-メチルプロパン)、2,2'-アゾビス (2-メチルブタン)、2,2'-アゾビス (2-メチルペンタン)、2,2'-アゾビス (2,3-ジメチルブタン)、2,2'-アゾビス (2-メチルヘキサン)、2,2'-アゾビス (2,4-ジメチルペンタン)、2,2'-アゾビス (2,3,3-トリメチルブタン)、2,2'-アゾビス (2,4,4-トリメチルペンタン)、3,3'-アゾビス (3-メチルペンタン)、3,3'-アゾビス (3-メチルヘキサン)、3,3'-アゾビス (3,4-ジメチルペンタン)、3,3'-アゾビス (3-エチルペンタン)、ジメチル-2,2'-アゾビス (2-メチルプロピオネート)、ジエチル-2,2'-アゾビス (2-メチルプロピオネート)、ジ-tert-ブチル-2,2'-アゾビス (2-メチルプロピオネート) などのアゾ系化合物が挙げられる。なお、重合開始剤は勿論これらに限定されるものではなく、2種類以上を併用してもよい。

### 【0043】

#### (連鎖移動剤)

コア部形成用重合性組成物は連鎖移動剤を含有していることが好ましい。前記連鎖移動剤は、主に重合体の分子量を調整するために用いられる。前記クラッド部およびコア部形成用重合性組成物がそれぞれ連鎖移動剤を含有していると、重合性モノマーからポリマーを形成する際に、重合速度および重合度を前記連鎖移動剤によってより制御することができ、重合体の分子量を所望の分子量に調整することができる。例えば、得られたプリフォームを延伸により線引きして光ファ

イバとする際に、分子量を調整することによって延伸時における機械的特性を所望の範囲とすることができ、生産性の向上にも寄与する。

前記連鎖移動剤については、併用する重合性モノマーの種類に応じて、適宜、種類および添加量を選択することができる。各モノマーに対する連鎖移動剤の連鎖移動定数は、例えば、ポリマーハンドブック第3版（J. BRANDRUPおよびE. H. IMMERGUT編、JOHN WILEY & SON発行）を参照することができる。また、該連鎖移動定数は大津隆行、木下雅悦共著「高分子合成の実験法」化学同人、昭和47年刊を参考にして、実験によっても求めることができる。

#### 【0044】

連鎖移動剤としては、アルキルメルカプタン類（例えば、n-ブチルメルカプタン、n-ペンチルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、n-ラウリルメルカプタン、tert-ドデシルメルカプタン等）、チオフェノール類（例えば、チオフェノール、m-プロモチオフェノール、p-プロモチオフェノール、m-トルエンチオール、p-トルエンチオール等）などを用いることが好ましい。特に、n-オクチルメルカプタン、n-ラウリルメルカプタン、tert-ドデシルメルカプタンのアルキルメルカプタンを用いるのが好ましい。また、C-H結合の水素原子が重水素原子やフッ素原子で置換された連鎖移動剤を用いることもできる。なお、前記連鎖移動剤は、2種類以上を併用してもよい。勿論、これらに限定されるものではなく、これら連鎖移動剤は2種類以上を併用してもよい。

#### 【0045】

##### （屈折率調整剤）

本発明では、前記コア部用重合性組成物に屈折率調整剤を含有させるのが好ましい。屈折率調整剤の濃度に分布を持たせることによって、該濃度の分布に基づいて屈折率分布型のコアを容易に作製することができる。屈折率調整剤を用いなくとも、コア部の形成に2種以上の重合性モノマーを用い、コア部内に共重合比の分布を持たせることによって、屈折率分布構造を導入することもできるが、共重合の組成比制御などと比較して、製造の簡便さなどを鑑みると屈折率調整剤を

用いることが好ましい。

#### 【0046】

屈折率調整剤はドーパントとも称し、併用する前記重合性モノマーの屈折率と異なる化合物である。その屈折率差は、0.005以上であるのが好ましい。ドーパントは、これを含有する重合体が無添加の重合体と比較して、屈折率が高くなる性質を有する。これらは、特許3332922号公報や特開平5-173026号公報に記載されているような、モノマーの合成によって生成される重合体との比較において溶解性パラメータとの差が $7(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以内であると共に、屈折率の差が0.001以上であり、これを含有する重合体が無添加の重合体と比較して屈折率が変化する性質を有し、重合体と安定して共存可能で、且つ前述の原料である重合性モノマーの重合条件（加熱および加圧等の重合条件）下において安定であるものを、いずれも用いることができる。

#### 【0047】

また、ドーパントは重合性化合物であってもよく、重合性化合物のドーパントを用いた場合は、これを共重合成分として含む共重合体がこれを含まない重合体と比較して、屈折率が上昇する性質を有するものを用いることが好ましい。上記性質を有し、重合体と安定して共存可能で、且つ前述の原料である重合性モノマーの重合条件（加熱および加圧等の重合条件）下において安定であるものを、ドーパントとして用いることができる。本発明では、コア部形成用重合性組成物にドーパントを含有させ、コア部を形成する工程において界面ゲル重合法により重合の進行方向を制御し、屈折率調整剤の濃度に傾斜を持たせ、コア部に屈折率調整剤の濃度分布に基づく屈折率分布構造を形成するのが好ましい（以下、屈折率の分布を有するコア部を「屈折率分布型コア部」と称する）。屈折率分布型コア部を形成することにより、得られる光学部材は広い伝送帯域を有する屈折率分布型プラスチック光学部材となる。

#### 【0048】

前記ドーパントとしては、例えば、安息香酸ベンジル（BEN）、硫化ジフェニル（DPS）、リン酸トリフェニル（TPP）、フタル酸ベンジルー $n$ -ブチル（BBP）、フタル酸ジフェニル（DPP）、ビフェニル（DP）、ジフェニル

ルメタン (DPM)、リン酸トリクレジル (TCP)、ジフェニルスルホキシド (DPSO) などが挙げられ、中でも、BEN、DPS、TPP、DPSO が好ましい。また、ドーパントは、例えばトリプロモフェニルメタクリレートのように重合性化合物でもよく、その場合、マトリックスを形成する際に、重合性モノマーと重合性ドーパントとを共重合させるので、種々の特性（特に光学特性）の制御がより困難となるが、耐熱性の面では有利となる可能性がある。屈折率調整剤の、コア部における濃度および分布を調整することによって、プラスチック光ファイバの屈折率を所望の値に変化させることができる。その添加量は、用途および組み合わせられるコア部原料などに応じて適宜選ばれる。

屈折率調整剤は、勿論これらに限定されるものではなく、所望の屈折率を得るために複数種用いることも妨げない。

#### 【0049】

前記屈折率調整剤の添加量は、屈折率上昇の程度やポリマーマトリックスとの関係によって変化するが、一般的に好ましい範囲としては重合性組成物の 1～30 質量%、より好ましくは 3～25 質量%、特に好ましくは 5～20 質量%である。

#### 【0050】

(その他の添加剤)

その他、コア部、アウターコア部およびクラッド部には、光伝送性能を低下させない範囲で、その他の添加剤を添加することができる。例えば、アウターコア部およびコア部の耐候性や耐久性などを向上させる目的で、安定剤を添加することができる。また、光伝送性能の向上を目的として、光信号増幅用の誘導放出機能化合物を添加することもできる。該化合物を添加することにより、減衰した信号光を励起光により増幅することができ、伝送距離が向上するので、例えば、光伝送リンクの一部にファイバ増幅器として使用することができる。これらの添加剤も、前記原料モノマーに添加した後、重合することによって、コア部、アウターコア部およびクラッド部に含有させることができる。

#### 【0051】

前記第二の工程では、前記中空管内に充填された重合性組成物中の重合性モノ

マーを、いわゆる界面ゲル重合法により重合させて、コア部を形成するのが好ましい。界面ゲル重合法では、前記重合性モノマーの重合は、前記中空管の内壁面から断面の半径方向、中心に向かって進行する。2種以上の重合性モノマーを用いた場合は、前記中空管を構成している重合体に対して親和性の高いモノマーが前記中空管の内壁面に偏在して主に重合し、該モノマーの比率の高い重合体が形成される。中心に向かうに従って、形成された重合体中の前記親和性の高いモノマーの比率は低下し、他のモノマーの比率が増加する。このようにして、コア部となる領域内にモノマー組成の分布が生じ、その結果、屈折率の分布が導入される。また、重合性モノマーに屈折率調整剤を添加して重合すると、特許3332922号公報に記載されているように、コア液が中空管内壁を溶解し、内壁面を構成している重合体が膨潤してゲルを構成しながら、重合が進む。この時、前記中空管を構成している重合体に対して親和性の高いモノマーが前記中空管表面に偏在して重合し、外側には屈折率調整剤濃度が低い重合体が形成される。中心に向かうに従って、形成された重合体中の該屈折率調整剤の比率は増加する。このようにして、コア部となる領域内に屈折率調整剤の濃度分布が生じ、その結果、屈折率の分布が導入される。

#### 【0052】

本発明では、中空管の内壁面の算術平均粗さが $0.4\mu\text{m}$ 未満である、平滑な内壁面において界面ゲル重合を行っているので、コア部の径の変動を軽減することができる。その結果、均一な屈折率分布を安定的に構築することができ、プラスチック光学部材の生産性の向上および性能の向上に寄与する。

#### 【0053】

上記説明したように、第2の工程において、形成されるコア部となる領域に屈折率の分布が導入されるが、屈折率が互いに異なる部分間は熱挙動も互いに異なるので、重合を一定温度で行うと、その熱挙動の違いからコア部となる領域には、重合反応に対して発生する体積収縮の応答性が変化し、プリフォーム内部に気泡が混入する、もしくはミクロな空隙が発生し、得られたプリフォームを加熱延伸した際に多数の気泡が発生する現象が生じる可能性がある。重合温度が低過ぎると、重合効率が低下し、生産性を著しく損ない、重合が不完全となって光透過

性が低下し、作製される光学部材の光伝送能を損なう。一方、初期の重合温度が高過ぎると、初期の重合速度が著しく上昇し、コア部となる領域の収縮に対して応答緩和できず、気泡発生の傾向が著しい。

#### 【0054】

第二の工程では、初期の重合温度を下記関係式を満たす温度  $T_1$  °C に維持し、重合速度を減少させて初期重合における体積収縮性の緩和応答性を改善している。

なお、下記関係式中、 $T_b$  は前記重合性モノマーの沸点 (°C) を示し、 $T_g$  は前記重合性モノマーの重合体のガラス転移点 (°C) を示す。以下、同様である。

$$T_b - 10 \leq T_1 \leq T_g$$

#### 【0055】

さらに、第二の工程では、所定の時間  $T_1$  °C に維持して重合した後、下記関係式を満たす温度  $T_2$  °C まで昇温して、さらに重合する。

$$T_g \leq T_2 \leq (T_g + 40)$$

$$T_1 < T_2$$

温度を  $T_2$  °C まで昇温して重合を完結すると、光透過性が低下するのを防止でき、光伝送能の良好な光学部材が得られる。また、プリフォーム熱劣化や解重合の影響を抑制しつつ、内部に存在するポリマー密度の揺らぎを解消し、プリフォームの透明性を向上させることができる。ここで、 $T_2$  °C は、 $T_g$  °C 以上 ( $T_g + 30$ ) °C 以下であるのが好ましく、( $T_g + 10$ ) °C 程度で行うことが特に好ましい。 $T_2$  が  $T_g$  未満であると、この効果を得ることはできず、( $T_g + 40$ ) を越えてしまうと、熱劣化や解重合により、プリフォームの透明性が低下する傾向がある。さらに屈折率分布型のコア部を形成する場合は、屈折率分布が崩れてしまい、光学部材としての性能が顕著に低下する。

#### 【0056】

温度  $T_2$  °C での重合は、重合開始剤が残留しないように、重合が完結するまで行うことが好ましい。プリフォーム内に未反応の重合開始剤が残っていると、プリフォーム加工時、特に熔融延伸において、加熱された未反応の重合開始剤が分解して気泡などを発生するおそれがあるため、重合開始剤の反応を終了させてお



くのが好ましい。温度  $T_2$  °C の保持時間は、用いる重合開始剤の種類によって好ましい範囲が異なり、温度  $T_2$  °C での重合開始剤の半減期時間以上とするのが好ましい。

#### 【0057】

また、本実施形態においては、重合性モノマーの沸点を  $T_b$  °C とした場合に、重合開始剤として、十時間半減期温度が  $(T_b - 20)$  °C 以上である化合物を用い、前記関係式を満たす  $T_1$  °C で該重合開始剤の半減期の 10% 以上の時間（好ましくは 25% の時間）重合することも、同様な観点から好ましい。十時間半減期温度が  $(T_b - 20)$  °C 以上である化合物を重合開始剤として用い、前記初期重合温度  $T_1$  °C で重合すると、初期の重合速度を減少させることができる。また、前記初期温度で、前記重合開始剤の半減期時間の 10% 以上の時間まで重合することにより、初期重合における体積収縮応答に対し圧力により速やかに追従させることができる。即ち、前記条件とすることで、初期重合速度を減少させ、初期重合における体積収縮応答性を向上させることができ、その結果、プリフォーム中の体積収縮による気泡混入を軽減することができ、生産性を向上することができる。なお、重合開始剤の十時間半減期温度とは、重合開始剤が分解して、十時間でその数が  $1/2$  になる温度をいう。

#### 【0058】

前記条件を満たす重合開始剤を用いて、初期重合温度  $T_1$  °C で前記開始剤の半減期時間の 10% 以上の時間重合する場合、重合を完結するまで温度  $T_1$  °C に維持してもよいが、光透過性の高い光学部材を得るには、 $T_1$  °C より高い温度に昇温して、重合を完結するのが好ましい。昇温時の温度は前記関係式を満たす  $T_2$  °C であるのが好ましく、より好ましい温度範囲も前述の通りであり、温度  $T_2$  °C の保持時間の好ましい範囲も前述の通りである。

#### 【0059】

第二の工程において、重合性モノマーとして、沸点  $T_b$  °C のメチルメタクリレート (MMA) を用いた場合、十時間半減期温度が  $(T_b - 20)$  °C 以上の重合開始剤としては、前述の例示した重合開始剤のうち、PBD および PHV が該当する。例えば、重合性モノマーとして MMA を用い、重合開始剤として PBD を

用いた場合は、初期重合温度を100～110℃に48～72時間維持し、その後、120～140℃まで昇温して24～48時間重合するのが好ましく、重合開始剤としてPHVを用いた場合は、初期重合温度を100～110℃に4～24時間維持し、120～140℃まで昇温して24～48時間重合するのが好ましい。なお、昇温は段階的に行っても、連続的に行ってもよいが、昇温にかける時間は短いほうがよい。

#### 【0060】

前記第2の工程においては、前記第2の工程においては、特開平9-269424記載のように加圧するもしくは特許3332922に記載されているように減圧して重合を行っても良く、更には、重合工程で状況に応じて圧力を変化させても良い。これら操作により、重合性モノマーの沸点近傍の温度である前記関係式を満たすT1およびT2℃での重合の重合効率を向上させることができる。加圧状態で重合を行う（以下、加圧状態で行う重合を「加圧重合」という）場合は、前記モノマーを注入した中空管を、治具の中空部に挿入して、治具に支持された状態で重合を行うのが好ましい。前記治具は、前記中空管を挿入可能な中空を有する形状であり、該中空部は前記中空管と類似の形状を有しているのが好ましい。即ち、前記治具も円筒形状であるのが好ましい。治具は、加圧重合中に前記中空管が変形するのを抑制するとともに、加圧重合が進むに従ってコア部となる領域が収縮するのを緩和可能に支持する。従って、治具の中空部は、前記中空管の外径より大きい径を有し、前記中空管を非密着状態で支持するのが好ましい。前記治具の中空部は、前記中空管の外径に対して0.1%～40%だけ大きい径を有しているのが好ましく、10～20%だけ大きい径を有しているのがより好ましい。

#### 【0061】

前記中空管を治具の中空部に挿入した状態で、重合容器内に配置することができる。重合容器内において、前記中空管は、円筒の高さ方向を垂直にして配置されるのが好ましい。前記治具に支持された状態で前記中空管を、重合容器内に配置した後、前記重合容器内を加圧することができる。加圧させる場合は窒素等の不活性ガスで重合容器内を加圧し、不活性ガス雰囲気下で加圧重合を進行させる

のが好ましい。重合時の加圧の好ましい範囲については、用いるモノマーによって異なるが、重合時の圧は、一般的には0.05～1.0MPa程度が好ましい。

#### 【0062】

なお、この第二の工程終了時において、冷却操作を圧力の制御下において一定の冷却速度で行うことによって、重合後に発生する気泡を抑制することができる。

コア部重合時に窒素等の不活性ガスで重合容器内を加圧し、不活性ガス雰囲気下で加圧重合を進行させることが、コア部の圧力応答のために好ましい。しかし、基本的にプリフォーム中から気体を完全に抜くことは不可能であり、冷却工程などでポリマーが急激に収縮すると空隙に気体が凝集し気泡核が形成されて気泡の発生を招いてしまう。

これを防ぐには冷却工程で冷却速度を0.001～3℃/分程度に制御することが好ましく、0.01～1℃/分程度に制御することがより好ましい。この冷却操作はポリマーのT<sub>g</sub>、特にコア領域のT<sub>g</sub>に近づく過程でのポリマーの体積収縮の進行に応じて、2段以上で行っても良い。この場合、重合直後は冷却速度を早くし、徐々に緩やかにしてゆくことが好ましい。

#### 【0063】

以上の操作によって得られたプリフォームは、均一な屈折率の分布および充分な光透過性を有するとともに、気泡およびマクロ空隙等の発生は抑制されている。また、光を反射してファイバ内部に閉じ込めるクラッド部またはアウターコア部とコア部との界面の平滑性が良好である。

#### 【0064】

得られたプリフォームを種々の形態に加工することによって、種々のプラスチック光学部材を作製することができる。例えば、プリフォームを溶融延伸することにより、プラスチック光ファイバを作製することができる。

本発明では、プリフォーム自体が、光を反射してファイバ内部に閉じ込めるクラッド部またはアウターコア部とコア部との界面の平滑性が良好であることから、該プリフォームを延伸することによってコアとクラッドとの界面の粗さが良化

し、平滑性は一層良化する。また、プリフォームのコア部となる領域が屈折率分布を有する場合は、均一な光伝送能を有するプラスチック光ファイバを生産性高くしかも安定的に製造することができる。

#### 【0065】

延伸は、例えば、プリフォームを加熱炉（例えば円筒状の加熱炉）等の内部を通過させることによって加熱し、溶融させた後、引き続き連続して延伸紡糸するのが好ましい。加熱温度は、プリフォームの材質等に応じて適宜決定することができるが、一般的には、180～250℃が好ましい。延伸条件（延伸温度等）は、得られたプリフォームの径、所望のプラスチック光ファイバの径および用いた材料等を考慮して、適宜決定することができる。特に、屈折率分布型光ファイバにおいては、その断面の中心方向から円周に向け屈折率が変化する構造を有するため、この分布を破壊しないように、均一に加熱且つ延伸紡糸する必要がある。従って、プリフォームの加熱には、プリフォームを断面方向において均一に加熱可能である円筒形状の加熱炉等を用いことが好ましい。また、加熱炉は延伸軸方向に温度分布を持つことが好ましい。溶融部分が狭いほど屈折率分布の形状が歪みにくく収率が上がるため好ましい。具体的には溶融部分の領域が狭くなるように溶融領域の前後では、予熱と徐冷を行うことが好ましい。さらに、溶融領域に用いる熱源としてはレーザーのようなせまい領域に対しても高出力のエネルギーを供給できるものがより好ましい。

#### 【0066】

延伸は線形とその真円度を維持させるため、中心位置を一定に保つ調芯機構を有する延伸紡糸装置を用いて行うのが好ましい。延伸条件を選択することによりファイバの重合体の配向を制御することができ、線引きで得られるファイバの曲げ性能等の機械特性や熱収縮などを制御することもできる。

また、線引時の張力は、特開平7-234322号公報に記載されているように、溶融したプラスチックを配向させるために10g以上とすることができ、もしくは特開平7-234324号公報に記載されているように、溶融延伸後に歪みを残さないようにするために100g以下とすることが好ましい。また、特開平8-106015号公報に記載されているように、延伸の際に予備加熱工程を

実施する方法などを採用することもできる。

#### 【0067】

本発明において、延伸倍率は400倍以上20000倍以下の範囲で行われるのが好ましい。延伸倍率が400倍未満の場合、延伸によるコアとクラッドの界面の平滑効果が充分発現されない。また、延伸倍率が20000倍を超えると、延伸時の断線が生じやすくなり生産性が低下するとともに、得られたファイバは配向が強すぎるため、熱にさらされた場合長手方向に大きく収縮してしまい、その結果光ファイバとしての性能が大きく低下する。好ましい延伸倍率は、500倍以上15000倍以下であり、さらに好ましくは600倍以上10000倍以下である。なお、この延伸倍率は、プリフォームとファイバの断面積比から算出したものをいう。

#### 【0068】

以上の方法によって得られたファイバについては、得られる素線の破断伸びや硬度を、特開平7-244220号公報に記載されている様に規定することで、ファイバの曲げや側圧特性を改善することができる。

#### 【0069】

製造されたプラスチック光ファイバは、そのままの形態で種々の用途に供することができる。また、保護や補強を目的として、その外側に被覆層を有する形態、繊維層を有する形態、および／または複数のファイバを束ねた形態で、種々の用途に供することができる。

被覆工程つまりファイバに被覆層を形成する方法としては、ファイバ素線の周囲に被覆用樹脂を押出し成型する方法や、光学部材に塗布したモノマーを重合させる方法、シートを巻き付ける方法、押し出し成形した中空管に光学部材を通す方法などが知られている。

#### 【0070】

例えば、ファイバ素線の周囲に押し出し成形法で被覆を設ける場合では、ファイバ素線の通る穴を有する対向したダイスにファイバ素線を通し、対向したダイス間に熔融した被覆用の樹脂を満たし、ファイバ素線をダイス間を移動させることで実施することができる。被覆層は、可撓時に内部のファイバへの応力から保護

するため、ファイバ素線と融着していないことが望ましい。さらに、被覆工程において、ファイバ素線は、溶融した樹脂と接すること等により、熱的ダメージを受ける。この熱的ダメージが最小限となるように、ファイバ素線の移動速度に設定し、且つ被覆層として低温で溶融できる樹脂を選ぶことが好ましい。なお、被覆層の厚みは、被覆層用樹脂の溶融温度や、ファイバ素線の引き抜き速度、被覆層の冷却温度によって調整することができる。

#### 【0071】

本発明の製造方法によって得られたプラスチック光ファイバは、光ファイバケーブルを用いて光信号を伝送するシステムに適用することができ、該システムは、種々の発光素子、受光素子、他の光ファイバ、光バス、光スターカプラ、光信号処理装置、接続用光コネクタ等で構成される。それらに関する技術としてはいかなる公知の技術も適用でき、例えば、プラスチックオプティカルファイバの基礎と実際（エヌ・ティー・エス社発行）等の他、特開平10-123350号、特開2002-90571号、特開2001-290055号等の各公報に記載の光バス；特開2001-74971号、特開2000-329962号、特開2001-74966号、特開2001-74968号、特開2001-318263号、特開2001-311840号等の各公報に記載の光分岐結合装置；特開2000-241655号公報等に記載の光スターカプラ；特開2002-62457号、特開2002-101044号、特開2001-305395号等の各公報に記載の光信号伝達装置や光データバスシステム；特開2002-23011号公報等に記載の光信号処理装置；特開2001-86537号公報等に記載の光信号クロスコネクタシステム；特開2002-26815号公報等に記載の光伝送システム；特開2001-339554号、特開2001-339555号等の各公報に記載のマルチファンクションシステム；などを参考することができる。

#### 【0072】

##### 【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、試薬、割合、操作等は、本発明の精神から逸脱しない限り適宜変更するこ

とができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例に制限されるものではない。

### 【0073】

#### [実施例1]

##### (中空管原料の調整)

2種類のモノマー（イソボルニルメタクリレート（IBXMA）およびメタクリル酸メチル（両者とも禁止剤、水分を十分に除去したもの））の溶液（質量比：IBXMA/MMA=2/8）と、重合開始剤としてジ-tert-ブチルパーオキシドをモノマー混合溶液に対し0.02質量%、連鎖移動剤としてn-ラウリルメルカプタンをモノマー混合溶液に対し0.05質量%配合した混合溶液を精度0.2 $\mu$ mの四フッ化エチレン製メンブランフィルターで濾過し、窒素気流下で、100℃に維持された反応槽に送り、24時間予備重合した。次いで130℃に維持されたスクリーコンベア中に送り、48時間で重合を完了し、重量平均分子量10万のポリマーを得た。

### 【0074】

##### (中空管の作製)

図2に示した製造ライン50によりクラッド管61を作製した。ホッパ56には前述のメチルメタクリレート/イソボルニルメタクリレート共重合体ペレットが適宜投入され、ベント付き1軸スクリー押出機により加熱して熔融し、押出ダイス52に押し出される。このときの樹脂の温度は、190℃～195℃の範囲になるように制御した。また、押出ダイス52出口のポリマーのみかけ粘度が、30000～50000Pa・sの範囲になるように制御した。軟性中空管60の押出速度Sを0.6(m/min)で一定となるように調整しながら成形ダイス53に送り込んだ。つぎに、図3に示した成形ダイス53を用いて、軟性中空管60から外径が20mmであり肉厚（クラッドの厚み）が2mmの中空管61を作製した。なおこのとき減圧チャンバ71内を30kPaの減圧に保持した。さらに、押出ダイス52の出口とスロート58の取付反対面との距離L1を15mmとし、出来上がった中空管61は、15℃の冷却水81が放水されている長さ2.5mの冷却装置54に送られて冷却することにより、円筒中空状の管（

以降、中空管と称する) が得られた。なお、得られた中空管の内壁粗さは最大で  $0.19\text{ }\mu\text{m}$ 、真円度は  $99.5\%$  であった。

#### 【0075】

(プリフォームおよびファイバの製造)

次に、MMA/I B XMA 共重合体からなる中空管の中空部に、コア部の原料としては水分と重合禁止剤を除去するため、モレキュラーシーブスによる一晚の脱水処理と、次いでアルミナカラム通液による重合禁止剤の除去によって精製し、中空管の共重合組成と全く同一な  $8:2$  の重量比で混合された、MMA/I B XMA (水分を  $100\text{ ppm}$  以下に除去したもの) 溶液と、屈折率調整剤として硫化ジフェニルを MMA に対して  $12.5$  質量% 混合した溶液を、精度  $0.2\text{ }\mu\text{m}$  の四フッ化エチレン製メンブランフィルターで濾過しつつ、濾液を直接注入した。重合開始剤としてジ-*t*-ブチルパーオキサイド (十時間半減期温度は  $123.7^\circ\text{C}$ ) を MMA に対し  $0.016$  質量%、連鎖移動剤としてドデシルメルカプタンを MMA に対し  $0.27$  重量% 配合した。この MMA 等を注入した PMMA からなる中空管は減圧下にて 5 分間超音波脱気を行った後に、該 PMMA 中空管外径に対し  $9\%$  だけ広い内径を持つガラス管内に挿入した状態で、加圧重合容器に垂直に静置した。その後、加圧重合容器内を窒素雰囲気気置換した後、 $0.1\text{ Mpa}$  まで加圧し、I B XMA よりも沸点の低い MMA の沸点  $T_b$  ( $100^\circ\text{C}$ ) を基準とし、 $(T_b - 10)^\circ\text{C}$  以上で、且つ MMA/I B XMA のガラス転移温度 ( $T_g: 115^\circ\text{C}$ ) 以下である  $100^\circ\text{C}$  で、48 時間加熱重合した。なお、I B XMA の沸点は  $127^\circ\text{C}/15\text{ mmHg}$  である。その後、加圧量を  $0.8\text{ Mpa}$  に増加させ PMMA の  $T_g$   $^\circ\text{C}$  以上で且つ  $(T_g + 40)^\circ\text{C}$  以下である  $120^\circ\text{C}$  で、24 時間加熱重合および熱処理を行い、重合完了後、加圧量を  $0.1\text{ Mpa}$  に保持したまま  $0.01^\circ\text{C}/\text{min}$  の冷却速度にてプリフォームのコア部  $T_g$  以下となる  $80^\circ\text{C}$  まで降温した後にプリフォームを得た。なお、 $100^\circ\text{C}$  におけるジ-*t*-ブチルパーオキサイドの半減期は 180 時間で、 $120^\circ\text{C}$  における半減期は 15 時間である。この工程によって得られたプリフォームには、重合完了時に体積収縮による気泡の混入はなかった。

#### 【0076】



このプリフォームを予熱部 160℃、溶融延伸部 230℃延伸炉にて、3.6 m/分の速度で熱延伸により線引きを行い、500 μm 径のプラスチック光ファイバを 1600 倍に延伸して安定して 1000 m を得た。得られたファイバは、実質的な収率が 75%、全線における径の変動は ±15 μm、真円度が 99.3% であった。そのファイバの 650 nm での伝送損失を測定したところ 170 dB/km であった。また、帯域特性は、最大で 1.2 GHz/100 m であった。

【0077】

[実施例 2]

(二層中空管の作製)

実施例 1 において、用いる樹脂をポリフッ化ビニリデン (PVDF) (呉羽化学製 KF-#850; 融点 178℃) とし、押出し時の樹脂温度を 185℃~187℃、押出ダイス出口のポリマーのみかけ粘度が、3000~4000 Pa·s の範囲になるように制御した。他の条件は実施例 1 と同じにして、外径が 20 mm であり肉厚 (クラッドの厚み) が 0.5 mm の PVDF からなる中空管を作製した。

この PVDF 中空管がちょうど収まる内径を有する中空管に挿入し、該 PVDF 中空管内に実施例 1 と同じ方法で精製した MMA/IBXMA 混合溶液、重合開始剤としてジメチル 2,2'-アゾビスブチレート をモノマーに対し 0.05 重量%、連鎖移動剤としてドデシルメルカプタンをモノマーに対して 0.5 重量% 混合した液を中空管容積の 75% だけ注入し、60℃、3000 rpm にて回転させながら 1 時間加熱重合後、70℃ に昇温し更に 4 時間加熱重合する回転加熱重合、さらに 90℃ で 10 時間加熱処理の工程を経て、前記 PVDF 中空管の内面に MMA/IBXMA の共重合体からなる層を形成した、外側: PVDF からなる厚み 0.5 mm、内側: IBXMA/MMA 共重合体からなる厚み 2 mm とからなる円筒中空状の二重クラッド管 (中空管) が得られた。なお、得られた中空管の内壁粗さは最大で 0.21 μm、真円度は 99.4% であった。

その後は、実施例 1 と同様にしてプリフォームを作製し、加熱延伸して光ファイバを得た。そのファイバの 650 nm での伝送損失を測定したところ 178 dB

B/kmであった。また、帯域特性は、最大で1.3GHz/100mであった。

#### 【0078】

##### [実施例3]

##### (二層中空管の作製)

第2のタイプに用いられる溶融押出装置（溶融押出成形装置）を改造し、二重中空管を作製できるようにした。該二重中空管の外側には実施例2で用いたPVDF樹脂、該内側には実施例1で作成した中空管原料のMMA/IBXMA共重合体とし、あとは実施例1と同様に温調を施し、外側：PVDFからなる厚み0.7mm、内側：MMA/IBXMA共重合体からなる厚み2.2mmからなる円筒中空状の二重クラッド管（中空管）が得られた。なお、得られた中空管の内壁粗さは最大で0.25μm、真円度は99.1%であった。

その後は、実施例1と同様にしてプリフォームを作製し、加熱延伸して光ファイバを得た。そのファイバの650nmでの伝送損失を測定したところ188dB/kmであった。また、帯域特性は、最大で1.3GHz/100mであった。

#### 【0079】

##### [実施例4]

実施例1において、溶融延伸用の加熱源として最大出力60Wの炭酸ガスレーザー発生装置を用い、照射される熱量が均一となるようにプリフォームの調芯把持機構の部分に回転機構を持たせて30回転/分で回転しながら延伸させた。得られた光ファイバは実施例1と同等のものが得られた。

#### 【0080】

##### [比較例1]

実施例1において、得られた中空管の内部に傷を付け、中空管の内壁粗さは最大で0.9μmとした後、実施例1と同様にして光ファイバを得た。そのファイバの650nmでの伝送損失を測定したところ530dB/kmであった。また、帯域特性は、最大で1.0GHz/100mと実施例1と比較して性能の低下が見られた。

## 【0081】

## [比較例 2]

実施例 1 において得られたプリフォームを加熱延伸部分の条件を変更し、さらに引き取り速度を上げて、延伸倍率が 20000 倍以上となる線径が  $50\ \mu\text{m}$  となるように引き取ろうとしたところ、120 m 程度延伸したところで断線してしまった。この得られたファイバの線径は最大で  $60\ \mu\text{m}$  も変動し、真円度は 79 % と歪んでおり、使用に耐えないものであった。

## [比較例 3]

実施例 1 の中空管作製工程において、スクリュウ押し機の押し速度が脈動した状態で、中空管の内壁粗さが  $0.6\ \mu\text{m}$  の中空管を得た。この中空管について、実施例 1 と同様の操作を行って光ファイバを得たが、その性能は比較例 1 にも及ばない良好とは言えないものであった。

## [比較例 4]

実施例 2 の中空管の内層形成工程において、中空管の回転装置の回転軸にずれのある偏心した状態で、中空管の内壁粗さが  $0.8\ \mu\text{m}$  の中空管を得た。この中空管について、実施例 2 と同様の操作を行って光ファイバを得たが、その性能は比較例 1 にも及ばない良好とは言えないものであった。

## 【0082】

## 【発明の効果】

本発明によれば、屈折率分布構造が長手方向に均一で、且つコア部径の変動が少ないプラスチック光学部材用プリフォームを安定的に製造可能な方法を提供することができる。また、本発明によれば、伝送損失が低く、且つ伝送帯域が広いプラスチック光ファイバを安定的に製造可能な方法を提供することができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の光学部材の作製に使用可能なインナーサイジングダイ方式の溶融押出装置の断面図の一例である。

【図 2】 本発明の光学部材の作製に使用可能なアウターダイ減圧吸引方式の溶融押出し装置の製造ラインの一例である。

【図 3】 本発明の光学部材の作製に使用可能な成形ダイスの斜視図の一例であ

る。

【符号の説明】

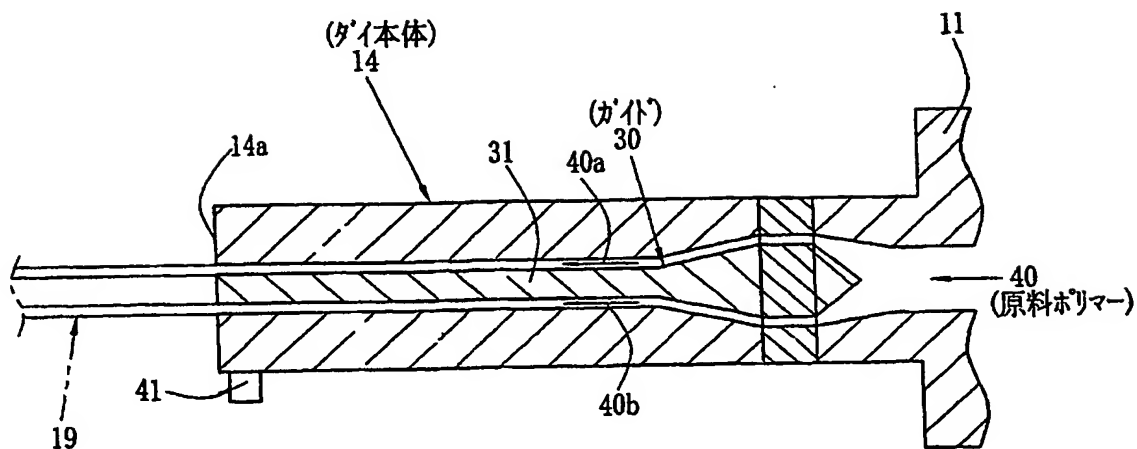
- 1 1 装置本体
- 1 4 ダイ本体
- 1 4 a 出口
- 1 9 クラッド
- 3 0 ガイド
- 3 1 インナーロッド
- 4 0 原料ポリマー
- 4 0 a, 4 0 b 流路
- 4 1 温度センサ
- 5 0 製造ライン
- 5 1 溶融押出装置
- 5 2 ダイス
- 5 3 成形ダイス
- 5 4 冷却装置
- 5 5 引取装置
- 5 7 真空ポンプ
- 6 0 溶融樹脂
- 6 1 クラッド
- 7 0 a 吸引孔
- 7 0 成形管
- 7 1 減圧チャンバ
- 8 0 ノズル
- 8 1 冷却水
- 8 2 器
- 8 2 a 排出口
- 8 5 駆動ローラ
- 8 6 加圧ローラ

8 7      モータ

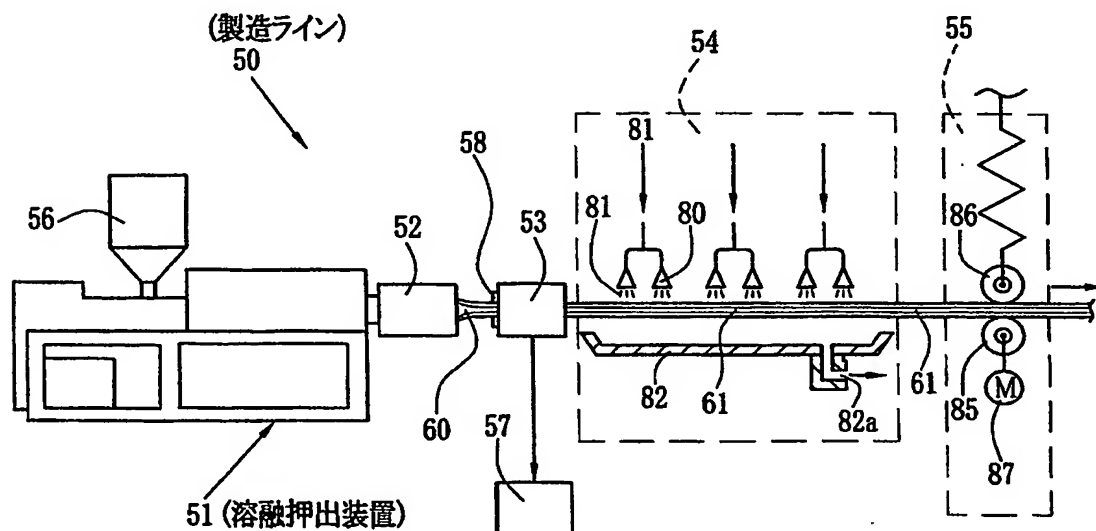
【書類名】

図面

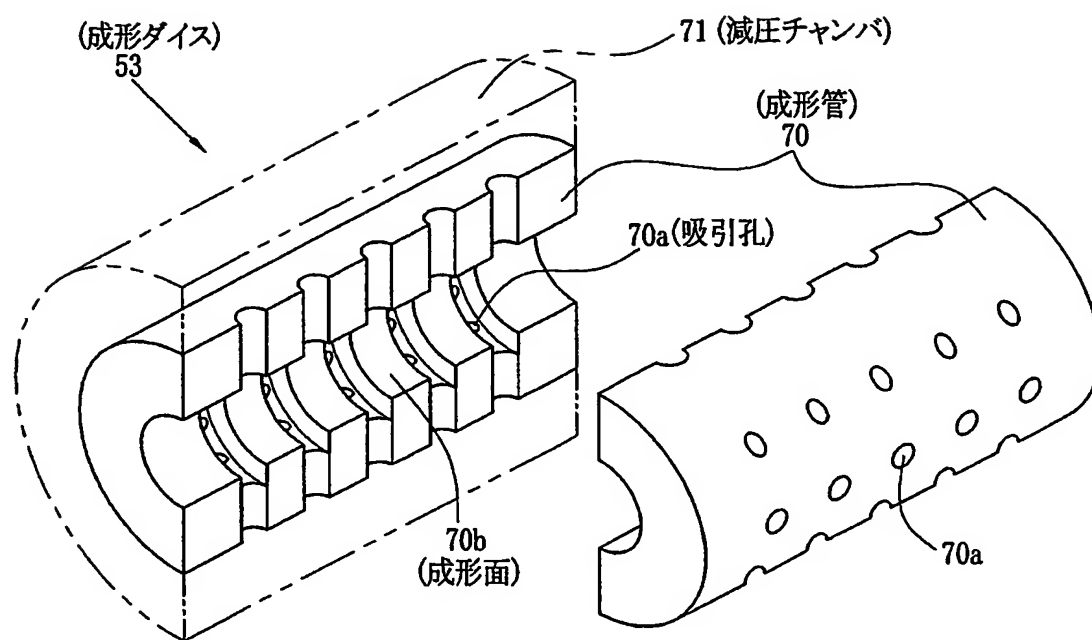
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 屈折率分布構造が均一で、且つコア部径の変動が少ないプラスチック光学部材用プリフォームを安定的に製造可能な方法を提供する。

【解決手段】 中心から半径方向にかけて屈折率が連続的に低下する屈折率分布型のコアと、コア中心部の屈折率よりも 0.03 以上小さい屈折率を有するクラッド部とを有するプラスチック光学部材用プリフォームの製造方法であって、前記クラッド部となる、内壁の算術平均粗さが  $0.4\ \mu\text{m}$  未満であるポリマーからなる中空管を作製する第一の工程と、該中空管の中空部で重合性組成物を重合しコア部を形成する第二の工程とを含むプラスチック光学部材用プリフォームの製造方法である。

【選択図】 なし



【書類名】 手続補正書  
【整理番号】 A21703J  
【提出日】 平成14年12月16日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【事件の表示】  
    【出願番号】 特願2002-348134  
【補正をする者】  
    【識別番号】 000005201  
    【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 110000109  
    【氏名又は名称】 特許業務法人特許事務所サイクス  
    【代表者】 今村 正純

## 【手続補正 1】

【補正対象書類名】 特許願

【補正対象項目名】 発明者

【補正方法】 変更

## 【補正の内容】

## 【発明者】

【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 白倉 幸夫

## 【発明者】

【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 小倉 徹

## 【発明者】

【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 高橋 裕樹

## 【発明者】

【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 三好 孝仁

【その他】 本願『特許願』において、〔発明者〕として「白倉 幸夫」、「小倉 徹」、「高橋 裕樹」及び「三好 孝仁」の 4 名を表示しましたが、この発明者等の住所を誤って表記し出願してしまいました。正しくは「静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内」と表示すべきものでありました。この誤記表示は、本願出願人から当所宛の出願依頼書には発明者について正しく指示されていたにもかかわらず、当所において『

特許願』作成の際、誤って表記し出願したために生じた  
たものであります。よって、この上記発明者の誤記表示  
は単なる事務上の錯誤によるもので、意図したものでは  
ありませんので、上記発明者等の誤記訂正をお認め願  
いたくここに理由を述べる次第です。

【プルーフの要否】 要

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-348134
受付番号	50201904923
書類名	手続補正書
担当官	伊藤 雅美 2132
作成日	平成15年 1月 7日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

## 【補正をする者】

## 【識別番号】

000005201

## 【住所又は居所】

神奈川県南足柄市中沼 210 番地

## 【氏名又は名称】

富士写真フイルム株式会社

## 【代理人】

申請人

## 【識別番号】

110000109

## 【住所又は居所】

東京都中央区京橋一丁目 8 番 7 号 京橋日殖ビル  
8 階

## 【氏名又は名称】

特許業務法人特許事務所サイクス

次頁無

特願 2 0 0 2 - 3 4 8 1 3 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 2 0 1 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社